

Requested document: [JP9143340 click here to view the pdf document](#)**THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

Patent Number: JP9143340
Publication date: 1997-06-03
Inventor(s): KASHIWAGI HIROKI; ISHIGA SHIGETO; GOTO AKIKO
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP
Requested Patent: ☐ [JP9143340](#)
Application Number: JP19950305640 19951124
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L55/02; C08L25/12; C08L25/12; C08L51/00; C08L51/04
EC Classification:
Equivalents: JP3538491B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition excellent in impact resistance, chemical resistance, moldability and appearance by blending specified polymers each in a specified amount.

SOLUTION: This composition contains a graft copolymer (A) obtained by the emulsion polymerization of 40-450 pts.wt. mixture of 40-80wt.% aromatic vinyl monomer, 20-60wt.% vinyl cyanide monomer and 0-20wt.% other vinyl monomer in the presence of 100 pts.wt. (solids) diene-base rubbery polymer latex having a weight-average particle diameter of 0.10-0.65 μ m, a graft copolymer (B) obtained by the emulsion polymerization of the aforementioned monomer mixture in an amount at least two-fold by weight based on the solids of an acrylic rubbery polymer latex in the presence of this latex which is obtained by the emulsion polymerization of a 2-12C monohydric alcohol ester of acrylic acid, optionally containing at most 30wt.% (polyfunctional) vinyl monomer, and of which the weight-average particle diameter and the gel content are within the zone marked with oblique lines in figure 1, and a rigid polymer (C) obtained by opolymerizing the aforementioned monomer mixture in the proportions satisfying the relations of formulas I and II.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-143340

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

| (51) Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 L 55/02 | L M E | | C 0 8 L 55/02 | L M E |
| 25/12 | L D W | | 25/12 | L D W |
| | L D Y | | | L D Y |
| 51/00 | L K S | | 51/00 | L K S |
| 51/04 | L K Y | | 51/04 | L K Y |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-305640

(22) 出願日 平成7年(1995)11月24日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 柏木 浩樹

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 石賀 成人

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 後藤 昭子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

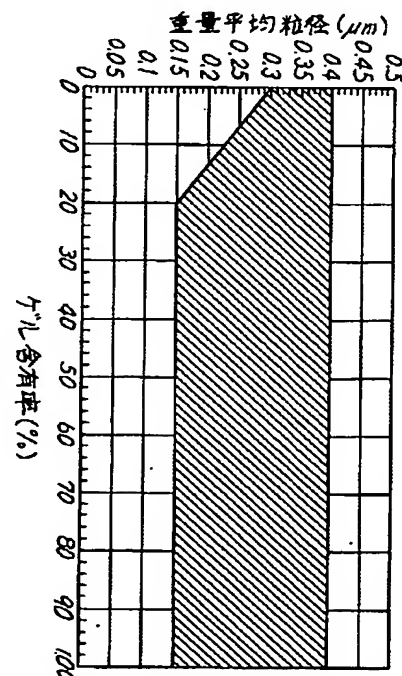
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】耐衝撃性、耐薬品性、良好な成型品外観を有し、射出成形法により製造された成型品がフローマークと言われる表面外観不良のない優れた成形性を有する熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ジエン系ゴムを含有するグラフト共重合体A、特定の重量平均粒径及びゲル含有率を有するアクリル系ゴムを含有するグラフト共重合体B、及び特定の硬質共重合体Cとを、特定のゴム含有の組成比率で含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】下記に定義するグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cとを、下式(1)、(2)の組成比率で含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

グラフト共重合体A：重量平均粒径が0.10～0.65 μ mであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳化重合させて得られたグラフト共重合体。

グラフト共重合体B：アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部（固形分基準）の存在下で、このラテックスの固形分に対して2重量倍以上のビニル単量体混合物を乳化重合法により反応させたグラフト共重合体Bで

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (1)$$

【数2】

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (2)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特定のグラフト共重合体2種、又は特定のグラフト共重合体2種と硬質共重合体とからなる、耐衝撃性、耐薬品性、良好な成形加工性、及び、良好な外観をもち、それ自身が耐衝撃性樹脂材料として使用されるばかりでなく、これを他の樹脂に配合して耐衝撃性樹脂組成物をつくるのに有用な熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】耐衝撃性樹脂を得る方法の一つとしてグラフト共重合は周知のものであって、ゴム質重合体（例えば、共役ジエン重合体のラテックス）の存在下に、樹脂質重合体を与えるべき単量体（例えば、スチレン+アクリロニトリル）を重合させることによって製造されるグラフト共重合熱可塑性樹脂組成物は、耐衝撃性樹脂として賞用されている。これらのうちでは、ポリブタジエン/スチレン/アクリロニトリルからなるグラフト共重合体は、ABS樹脂として著名である。しかしながら、例えばABS樹脂では、応力負荷状態で特定の薬品と接触すると、亀裂が発生して、著しい場合には破断する現象が観察されるなど、耐薬品性等の性質が劣るものであった。

【0003】これらの性質において優れた樹脂を得るため、ABS樹脂中のアクリロニトリル成分の配合割合を増加させる方法（例えば、特開昭47-5594号公報）、A

あって、

該ビニル単量体混合物が、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなり、該アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～100重量%、共重合可能なビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0～3重量%の単量体混合物を乳化重合することにより得られたものであり、該アクリル系ゴム質重合体の重量平均粒径とゲル含有率が、図1の斜線で示される区画内であるもの。

硬質共重合体C：芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合し得られた硬質共重合体。

【数1】

BS樹脂とアクリルゴム/スチレン/アクリロニトリル（ASA樹脂）を混合する方法（特公昭54-40258号公報、特公昭63-28460号公報）、ABS樹脂にアクリル酸エステル系重合体を添加する方法（特公昭63-22222号公報）、特徴ある2種のグラフト共重合体を混合する方法（特公昭57-22064号公報、特開平2-175745号公報）等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの技術は存在する課題に対して、それなりの解決を与えたものとして有意義なものであると言えようが、本発明者らの知る限りでは、完全に満足すべきものではない。すなわち、これらの方法のうち、特開昭47-5594号公報、特公昭54-40258号公報、特公昭63-22222号公報、特公昭63-28460号公報等では、射出成形物の表面状態に不良現象、例えば、フローマークと言われる表面外観不良、あるいは、剥離現象が観察されることがあり、又、押出成形物の表面状態にダイバンドと言われる表面外観不良が観察されることがあり、使用上大きな課題となっていた。また、特公昭57-22064号公報、特開平2-175745号公報では耐薬品性が不十分であり、より耐薬品性が必要とされる分野では、やはり使用上、課題となっていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果本発明に到達した。すなわち、特定の平均粒径を有するジエン系ゴム質

重合体に、特定の割合の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能なビニル単量体よりなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト反応してなるグラフト共重合体(A)と、特定の平均粒径とゲル分を有するアクリル系ゴム質重合体に、特定の割合の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能なビニル単量体よりなる単量体混合物を乳化重合法によりグラフト反応してなるグラフト共重合体(B)と、それらと親和性を有する硬質重合体(C)を均一に混合してなる樹脂組成物が従来の組成物では得られなかった優れた耐薬品性、耐衝撃性、成形加工性、及び外観を有することを見いだし本発明に到達したものである。

【0006】そして、本発明は、上記課題を解決するために、下記に定義するグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cとを、下式(1)、(2)の組成比率で含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

グラフト共重合体A：重量平均粒径が0.10～0.65 μ mであるジエン系ゴム質重合体ラテックス100重量部(固形分基準)の存在下に、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物40～450重量部を乳

化重合させて得られたグラフト共重合体。

【0007】グラフト共重合体B：アクリル系ゴム質重合体ラテックス100重量部(固形分基準)の存在下で、このラテックスの固形分に対して2重量倍以上のビニル単量体混合物を乳化重合法により反応させたグラフト共重合体Bであって、該ビニル単量体混合物が、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなり、該アクリル系ゴム質重合体が、炭素数2～12個である一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～100重量%、共重合可能なビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0～3重量%の単量体混合物を乳化重合することにより得られたものであり、該アクリル系ゴム質重合体の重量平均粒径とゲル含有率が、図1の斜線で示される区画内であるもの。

【0008】硬質共重合体C：芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合し得られた硬質共重合体。

【0009】

【数3】

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (1)$$

【0010】

【数4】

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (2)$$

【0011】

【発明の実施の形態】本発明による熱可塑性樹脂組成物は、ジエン系ゴム質重合体ラテックスの存在下に特定の単量体を乳化重合させて得られたグラフト共重合体A、アクリル系ゴム質重合体ラテックスの存在下に特定の単量体を乳化重合させて得られたグラフト共重合体Bと、特定の単量体からなる実質的に組成均一な硬質重合体Cとを配合したものである。

【0012】I. グラフト共重合体

(1) 一般的説明

グラフト共重合体の常として、「枝」となるべき単量体がすべて「幹」であるゴム質重合体と結合して「枝」となっているとは限らないが、本発明でいう「グラフト共重合体」も、慣用されているところに従って、そのような「枝」となっていない「枝」用単量体由来の重合体の共存を許容するものである。

【0013】1) ゴム質重合体

本発明におけるグラフト共重合体A及びBは、後述のゴム質重合体ラテックスの存在下に、「枝」となるべき単量体混合物を乳化グラフト重合し得られたものである。

グラフト共重合体の「幹」であるゴム質重合体は、そのガラス転移温度が常温より低いものが対象となる。そのようなゴム質重合体は、従来公知の乳化重合法により製造することができる。

【0014】2) グラフト重合

本発明によるグラフト共重合樹脂組成物は、後述のゴム質重合体のラテックスの存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能な他のビニル単量体混合物を乳化重合法によりグラフト重合反応し得られたものである。グラフト共重合条件は、本発明所定の要件を満たす限り、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。また、グラフト共重合体A、Bのグラフト共重合条件は、同一である必要はなく、各々最適の条件を選択することができる。

【0015】＜単量体＞本発明で用いられる芳香族ビニル単量体としては、スチレン、および側鎖または(および)核置換スチレン(置換基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、その他)、例えば α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、核ハ

ロゲン化スチレン、 α -または β -ビニルナフタレン、その他、が挙げられる。これらは、郡内または郡間で併用してもよい。グラフト共重合体A及びB（ならびに硬質共重合体C）に使用される単量体の種類は、同一でもまた異なってもよい。

【0016】本発明で用いられるシアン化ビニル単量体には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等がある。これらは1種または2種以上の混合物であってもよい。単量体は、本発明の趣旨を損なわない限り、これらと共重合可能な共単量体を少量併用してもよい。このような単量体としては、アクリル酸ないしメタクリル酸と炭素数が1～10の範囲のアルカノールとのエステル、特にメチルアクリレート及びメチルメタクリレート、ジエン単量体、ジビニルベンゼン、（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、その他がある。

【0017】＜グラフト重合反応＞グラフト共重合は、重合開始剤の存在下に行なう。使用し得る開始剤（または、触媒）としては、過硫酸、過酢酸、過フタル酸などの過酸触媒、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過酸塩触媒、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化クロロベンゾイル、過酸化ナフチル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイルアセチル、過酸化ラウリル等の過酸化物触媒、ヒドロ過酸化 α -ブチル等のヒドロ過酸化アルキル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ触媒があり、これらは単独でまたは2種以上の混合で使用できる。これらは、還元剤と組み合わせてレドックス触媒として使用することもできる。

【0018】グラフト共重合は、連鎖移動剤の存在下に行なうことができる。本発明で用いられる連鎖移動剤としては特に制限はないが、例えば n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 α -メルカプタン、等あるいはテルピノレン、 α -メチルスチレンリニアダイマー等が用いられる。グラフト共重合での重合温度条件は、50～85℃、好ましくは55～75℃、の範囲が適当である。50℃未満の場合は重合反応速度が小さくて実用的でなく、また一方85℃を越える場合は一度に凝固物あるいは付着物の発生量が多くなり、重合収率の低下および最終製品の品質低下をきたすので好ましくない。

【0019】グラフト共重合体の製造に関しては、まず後述の範囲に特定したグラフト共重合体ラテックスを製造し、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及び共重合可能なビニル単量体を共重合して得られた硬質重合体ラテックスを混合してもよいし、硬質重合体ラテックスを混合することなく、直接グラフト共重合体を製造しても良い。このとき、混合するグラフト共重合体ラテックスの「枝」用単量体の単量体の重量比率と硬質重合体ラテックスの単量体の重量比率は、同一でも良いし異なってもよい。その他のグラフト共重合条件は、

ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異なる。グラフト共重合用単量体は全量を一時に重合系と導入してもよく、段階的に導入してもよい。また、重合中の温度を経時的に変化させることもできる。

【0020】（2）グラフト共重合体A

1）ゴム質重合体

グラフト共重合体Aの「幹」のゴム質重合体は、ジエン系ゴム質重合体である。具体的には、炭素数4～5個のジエン例えば1,3ブタジエン、イソプレン又はクロロプレンの単独重合体及びこのような共役ジエンを50重量%以上含む共重合体が代表的である。共重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体いずれであってもよい。共役ジエン、特にブタジエンと共重合させるために使用出来る単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸およびそのメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル等のアクリル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体等が挙げられる。このようなゴム質重合体のラテックスは、所定の単量体ないしその混合物を水性媒体中で一時にまたは段階的に乳化重合させることによって製造することができる。

【0021】グラフト共重合体Aの「幹」のゴム質重合体は、重量平均粒径が0.10～0.65 μm 、好ましくは0.15～0.45 μm の粒子径の範囲とする。0.10 μm 未満では、最終的に得られる樹脂の耐衝撃性が著しく劣ったものとなり、成形加工性も不足する。0.65 μm を越えると、外観が低下し、耐衝撃性の低い樹脂しか得られず、また、乳化グラフト重合の際、ラテックスの不安定化を招き、重合中のスケール量の増加などの問題が生じるので好ましくない。

【0022】上記のような比較的大粒子径のジエン系ゴム質重合体ラテックスは、製造条件を選んで直接大粒子径のものを得ることが出来るし、小粒子径のジエン系ゴム質重合体ラテックスを製造し、粒径肥大という操作を行って得たものでもよい。粒径肥大は、公知の方法、例えば、ラテックスを一度凍結させてから再溶解する方法、ラテックスに鉱酸、有機酸等を添加して、ラテックスのpHを一時的に低下させる方法、ラテックスに剪断力を加える方法等（特開昭54-133588号公報、特開昭59-202211号公報）によって、行うことができる。特に、ラテックスに、燐酸または無水酢酸を添加する方法が、粒子径の調整が容易であるので、好ましい。

【0023】ジエン系ゴム質重合体の粒径分布は、必ずしも単峰性である必要はなく、多峰性、即ち、各種粒径のゴム質重合体の混合物であってもよい。ジエン系ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒径は、米国コールター社製「N4S」によって測定したものである。

【0024】（2）グラフト重合、及びグラフト重合体グラフト共重合体Aを製造する際に用いられる単量体混

合物は、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0～20重量%、好ましくは、それぞれ、45～80重量%、20～55重量%、そして、0～20重量%である。これらの重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性、及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し好ましくない。この単量体混合物の使用量は、ゴム質重合体ラテックス中のゴム固形分100重量部に対して、40～450重量部である。

【0025】グラフト共重合体A中のジエン系ゴム質重合体の重量分率Rは好ましくは0.3～0.8、さらに好ましくは0.35～0.7である。ゴム質重合体含量がこの範囲より少ないと、本発明組成物は十分な耐衝撃性を保持し難く、この範囲より高いと十分な剛性が得られ難い傾向と

$$Gr = \frac{y - x \cdot R}{x \cdot R} \times 100 \quad (3)$$

【0028】

$$\frac{10(1-R)}{R} < Gr < \frac{70(1-R)}{R} \quad (4)$$

【0029】（ここで、記号は下記の意味を持つ。

x：グラフト共重合体サンプルの重量、

y：xのうち、常温アセトン不溶分の重量、

R：グラフト共重合体中のジエン系ゴム質重合体の重量分率、

Gr：グラフト率、重量%）

【0030】上式の範囲からはずれると、充分な機械的強度を発現し難くなるばかりか、成形加工性も低下する傾向となる。このような値を持つグラフト共重合体は、単量体混合物の量、グラフト重合の重合温度、連鎖移動剤、開始剤の量等を調節することによって得られる。

【0031】（3）グラフト共重合体B

1）ゴム重合体ラテックス

グラフト共重合体Bで用いられるアクリル系ゴム質重合体とは、そのガラス転位温度が常温より低いものであり、炭素数2～12個、好ましくは4～8個の一価アルコールとアクリル酸とのエステル化合物70～100重量%、共重合可能なビニル単量体0～30重量%、及び多官能性ビニル単量体0～3重量%の単量体混合物を乳化重合する事により得られたものであり、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等である。炭素数が上記範囲外であると、十分なゴム弾性が得られないので好ましくない。これらのエステルは一種でもよく、二種以上混合して用いてもよい。このようなゴム重合体のラテックスは、所定の単量体ないしその混合物を水性媒体中で一時にまたは段階的に乳化重合させることによって製造することができる。

【0032】アクリル系ゴム質重合体の重量平均粒径と

なる。

【0026】グラフト共重合体Aを常温にてアセトン抽出したときの可溶分の重量平均分子量は、好ましくは15万以上、さらに好ましくは20万以上である。分子量がこの値より低いと、成形加工性が低下する傾向となり、また、十分な剛性が得られ難い。このような分子量の抽出物を持つグラフト共重合体は、グラフト重合の重合温度、連鎖移動剤、開始剤の量等を調節することによって得られる。グラフト共重合体Aを常温にてアセトン抽出したときの不溶分は、下式（3）で表されるグラフト率Gr（重量%で表す。）が下式（4）を満たすことが好ましい。

【0027】

【数5】

【数6】

$$\frac{70(1-R)}{R}$$

ゲル含有率が、図1に示される区画内である。この区画から外れた場合、本発明の樹脂組成物の成形加工性、外観が低下する。なお、この図1の区画内とは、重量平均粒径とゲル含有率との間の関係のグラフにおいて、[重量平均粒径（μm）、ゲル含有率（%）]がそれぞれ[0.4, 0]、[0.3, 0]、[0.15, 20]、[0.15, 100]、[0.4, 100]の5点を結んで囲まれる内部として規定される範囲である。

【0033】このような比較的大粒子径のゴムラテックスは、小粒子径のラテックスについて目的粒子径を得るために粒径肥大という操作を行って得たものでよいということは、グラフト共重合体Aの場合と同様である。なお、アクリル系ゴム質重合体の粒径分布は、必ずしも単峰性である必要はなく、多峰性、即ち、各種重量平均粒径のゴム質重合体の混合物であってもよく、合計したゴム質重合体の重量平均粒径が規定の範囲を満足すればよい。アクリル系ゴム質重合体ラテックスの平均粒子径は、米国コールター社製「N4S」によって測定したものである。

【0034】2）グラフト重合、及びグラフト共重合体ゴム質重合体含量は、アクリル系ゴム質重合体100重量部に対して、単量体混合物200重量部以上、好ましくは、200～550重量部である。単量体混合物がこの範囲より少ないと、本発明組成物は良好な外観を得ることができず、この範囲より多いと十分な耐薬品性を得られない。グラフト共重合体A中の「枝」用単量体の重量比率は、芳香族ビニル単量体40～80重量%、シアン化ビニル単量体20～60重量%、及び共重合可能な

ビニル単量体0~20重量%、好ましくは、それぞれ、45~80重量%、20~55重量%、そして、0~20重量%である。これらの重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性、及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し好ましくない。

【0035】II 硬質共重合体C

本発明組成物を構成する硬質共重合体Cとは、芳香族ビニル単量体が40~80重量%、シアン化ビニル単量体が20~60重量%、及び共重合可能なビニル単量体0~20重量%、好ましくは、それぞれ、45~75重量%、25~55重量%、そして、0~20重量%からなる単量体混合物の重合生成物である。これらの重量比率範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性、及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し好ましくない。

【0036】上記共重合体の構成成分である芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体および共重合可能なビニル単量体とは、先にグラフト共重合体の構成成分として例示したものと同様である。上記の共重合体の重合方法及び重合条件は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合

法などの方法を回分または連続方法から適宜選択することができる(製造方法の詳細は、例えば特開昭62-1720号公報参照)。本発明におけるグラフト共重合体A、B及び硬質共重合体Cを構成する単量体成分の組成は、各々前記で限定された範囲内にあればよく、両者の組成が全く同一ということを経ずしも意味するものではない。しかし、両者が前記範囲内で選択され、組み合わせられたとしても、両者の組成を著しく相違させると、両樹脂の相溶性が劣り、物性が低下するので好ましくない。

【0037】「熱可塑性樹脂組成物」本発明による熱可塑性樹脂組成物は、以上説明したようにグラフト共重合体A、Bと硬質共重合体Cから構成されるものであり、その重量組成比率は(1)、(2)式に示される範囲内にある。各々の共重合体の配合量(重量比)が、

(1)、(2)式の範囲を外れると、目的とする物性が得られず、また耐薬品性の良好な熱可塑性樹脂組成物とすることができない。

【0038】

【数7】

$$0.20 < \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.90 \quad (1)$$

【0039】

【数8】

$$0.05 < \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB + 硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (2)$$

【0040】(1)式に示される通り、本発明に係わる熱可塑性樹脂組成物中に含有されるゴム質重合体は、グラフト共重合体Aからもたらされるゴム質重合体がグラフト共重合体A及びBのゴム質重合体の合計当り20~90重量%でなければならない。さらに、(2)式に示される通り、グラフト共重合体A、Bからもたらされるゴム質重合体の合計は、グラフト共重合体A、B及び硬質共重合体Cの合計当り5~50重量%でなければならない。

【0041】グラフト共重合体および共重合体を配合し、混合混練するには、公知の混合混練方法によればよい。この際、混練する温度は、組成物が熱による樹脂ヤケを起こさない範囲で選択するのがよい。粉末、ビード、フレーク、またはペレットとなったこれら共重合体の1種または2種の混合物は、一軸押出機、二軸押出機、または、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機等により、組成物とすることができ。また、場合によっては、重合を終えたこれらの共重合体の1種または2種のものを未乾燥のまま混合し、析出し、洗浄し、乾燥して、混練する方法を採ることもできる。

【0042】本発明に係わる組成物には、樹脂としての性質を阻害しない種類および量の潤滑剤、離型剤、可塑

剤、着色剤、帯電防止剤、難燃化剤、紫外線吸収剤、耐光性安定剤、耐熱性安定剤、充填剤等の各種樹脂添加剤を、適宜組み合わせる添加することができる。本発明に係わる組成物は、射出成形法、押出成形法、プレス成形法等の各種加工方法によって、成形品とし、優れた耐薬品性、加工性および耐衝撃性が要求される用途に使用することができる。

【0043】

【実施例】下記の実施例及び比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものであるが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の例に限定されるものではない。以下の各実施例及び比較例において、耐衝撃性スチレン系樹脂の物性は、次の方法によって測定した。

【0044】(1)アイゾット衝撃強度

JIS K7110に準拠して測定した。

(2)メルトフローレイト

JIS K7210に準拠して220℃、10kgの条件で測定し、10分間の流出g数で表示した。

【0045】(3)引っ張り強度

JIS K7113に準拠して測定した。

(4)VICAT軟化点

JIS K7206に準拠して測定した。

(5)ラテックスの重量平均粒径(μm)

ラテックスの平均粒径は、米国コールター社製「N4S」によって、測定した。

【0046】(6) アクリル系ゴム質重合体のゲル含有率(%)

アクリル系ゴム質重合体の一定量(重量:a)を秤量し、テトラヒドロフラン中に投入して、常温で一晩放置した後、15分間超音波洗浄器にかけて遊離の共重合体を完全に分散溶解させた。この溶液を2000rpmで1時間遠心分離に付して、可溶分を取り除いた。さらに、この沈殿物をテトラヒドロフラン中に再分散させ遠心分離し、この操作を3回繰り返すことによって、可溶分を十分に取除いた後、真空乾燥器を用いて60℃で一晩乾燥し、

- : 光沢の低下、またはフローマークが認められない
- △ : 光沢の低下、またはフローマークが少し認められる
- × : 光沢の低下、またはフローマークがかなり認められる

【0049】(9) 耐薬品性

プレス成形試験片(厚さ2mm、巾35mm、長さ230mm)をベンディングフォーム法によって、フロン141

- ◎ : 臨界歪値0.8%以上
- : 臨界歪値0.8~0.6%
- × : 臨界歪値0.6%以下

【0050】[製造例]

1、グラフト共重合体(A)の製造

A-1

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

5LSUS製オートクレーブに脱イオン水150部、高級脂肪酸石鹼(炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩)4.0部、水酸化ナトリウム0.075部を仕込み、窒素置換後68℃に昇温した。1、3-ブタジエン(BD)90部、スチレン(ST)10部とトードデシルメルカプタン(TDM)0.3部より成る単量体混合物のうち20%を仕込んだ後、過硫酸カリウム0.135部を添加した。約数分で発熱が起こり、重合の開始が確認された。過硫酸カリウムを添加後、1時間後から単量体混合物の80%の連続仕込みを開始、6時間の時点で終了した。単量体混合物添加終了後、温度を80℃まで上げ、さらに1時間重合を進めた。得られたジエン系ゴム質重合体ラテックスは、固形分濃度39.5%、平均粒径0.08μm、ゲル含有率95.0%であった。

【0051】(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴム質重合体ラテックスを無水酢酸を用いて0.30μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水346部(ラテックス中の水分を含む)を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン73.3部、アクリロニトリル48.9部、過硫酸カリウム0.39部、不均化ロジン酸カリウム石鹼2.4部、水酸化カリウム0.45部、脱イオン水41部を3時間30分

不溶分(重量:b)を得た。ゲル含有率(重量%)は、次式により算出した。

$$\text{ゲル含有率}(\%) = b/a \times 100$$

【0047】(7) 重量平均分子量

グラフト共重合体を常温アセトン抽出に付したときの可溶分の重量平均分子量は、昭和電工製「Shodex GPC SYS TEM-11」によって、測定し、ポリスチレン換算で表した。

【0048】(8) 外観

射出成形試験片(厚さ2.5mm、巾75mm、長さ160mm)の光沢、フローマークの程度を下記のように目視判定した。

bに対する亀裂発生の臨界歪値を温度23℃で測定し、下記の様に判定した。

耐薬品性が極めて良好

耐薬品性が良好

耐薬品性が不良

かけて添加した。また途中、単量体等を添加し始めてから30分後に、テルピノレン(テルピノレンを主体とするテルペン混合物)0.31部を添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-1を得た。

【0052】A-2

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1(1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて0.25μmに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水451部(ラテックス中の水分を含む)を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン111.4部、アクリロニトリル74.3部、過硫酸カリウム0.59部、テルピノレン0.46部、不均化ロジン酸カリウム石鹼3.7部、水酸化カリウム0.45部、脱イオン水41部を5時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-2を得た。

【0053】A-3

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1 (1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを、無水酢酸を用いて $0.30\mu\text{m}$ に粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水218部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で、水14部に溶解したピロリン酸ナトリウム0.43部、デキストロース0.11部及び硫酸第一鉄0.004部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン25.7部、アクリロニトリル17.1部、テルピノレン0.11部及びクメンハイドロパーオキシド0.21部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.9部、水酸化カリウム0.16部、脱イオン水14部を1時間20分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-3を得た。

【0054】A-4

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1 (1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスをリン酸を用いて $0.24\mu\text{m}$ に粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水361部を仕込み、74℃に昇温した。74℃に達した時点で、44.6部の脱イオン水に溶解した過硫酸カリウム0.59部を添加すると同時に、スチレン130部、アクリロニトリル55.7部、テルピノレン0.55部の単量体混合物を4時間30分かけて添加した。途中、単量体混合物の添加開始から30分後に0.38部の水酸化カリウムを、1時間後と2時間30分後に27.6部の脱イオン水に溶解した2.0部の高級脂肪酸石鹼（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）を添加した。単量体混合物添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤4部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-4を得た。

【0055】A-5

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1 (1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて $0.30\mu\text{m}$ に粒径肥大したも

のを、固形分として100部及び脱イオン水712部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン540部、アクリロニトリル360部、過硫酸カリウム2.88部、テルピノレン2.25部、不均化ロジン酸カリウム石鹼18部、水酸化カリウム3.33部、脱イオン水199部を7時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-5を得た。

【0056】A-6

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1 (1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて $0.30\mu\text{m}$ に粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水10部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。70℃に達した時点からスチレン6.7部、アクリロニトリル4.4部、過硫酸カリウム0.1部、テルピノレン0.05部、不均化ロジン酸カリウム石鹼0.2部、水酸化カリウム0.04部、脱イオン水12部を1時間かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-6を得た。

【0057】A-7

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1 (1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

A-1 (2)において、共役ジエン系ゴムラテックス（平均粒径 $0.08\mu\text{m}$ ）をそのまま用いた他は、A-1 (2)と同様にして行なった。

【0058】A-8

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

A-1 (1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

A-1 (2)において、共役ジエン系ゴムラテックスを無水酢酸を用いて $0.80\mu\text{m}$ に粒径肥大した他は、A-1 (2)と同様にして行なった。

【0059】A-9

(1) 共役ジエン系ゴムの製造

A-1 (1)と同様にして行なった。

(2) グラフト共重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を

備えた容量5Lの反応器に上記共役ジエン系ゴムラテックスを、無水酢酸を用いて0.30 μ mに粒径肥大したものを、固形分として100部及び脱イオン水241部（ラテックス中の水分を含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で、水20部に溶解したピロリン酸ナトリウム1部、デキストロス0.25部及び硫酸第一鉄0.01部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン60部、アクリロニトリル40部、クメンハイドロパーオキサイド0.50部、不均化ロジン酸カリウム石鹸2部、水酸化カリウム0.37部、脱イオン

水31部を3時間45分かけて添加した。添加終了後、さらに15分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物A-9を得た。以上まとめた結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

表1

| グラフト 共重合体A | ジエン系 ゴム質重合体 分率 | 重量平均 粒径 (μ m) | 単量体組成 ST/AN | グラフト率 (%) | 重量平均 分子量 ($\times 10^4$) |
|---------------|----------------------|--------------------------|----------------|--------------|----------------------------------|
| A-1 | 0.45 | 0.30 | 80/40 | 69 | 80 |
| A-2 | 0.35 | 0.25 | 60/40 | 85 | 60 |
| A-3 | 0.70 | 0.30 | 60/40 | 27 | 30 |
| A-4 | 0.35 | 0.24 | 70/30 | 110 | 22 |
| A-5 | 0.10 | 0.30 | 60/40 | 200 | 50 |
| A-6 | 0.90 | 0.30 | 60/40 | 10 | 95 |
| A-7 | 0.45 | 0.08 | 60/40 | 88 | 60 |
| A-8 | 0.45 | 0.80 | 60/40 | 33 | 95 |
| A-9 | 0.50 | 0.30 | 60/40 | 66 | 18 |

【0061】2、グラフト共重合体(B)の製造

2-1、アクリル系ゴム質重合体B1の製造方法

B1-1

5Lガラス製フラスコに水151部、高級脂肪酸石鹸（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）0.01部、炭酸水素ナトリウム1部を仕込み、窒素気流下80℃に昇温した。80℃になった時点で過硫酸カリウム0.05部を添加した後、5分して、アクリル酸ブチルエステル(BA)100部、メタクリル酸アリル(AMA)0.2部より成る単量体混合物、並びに過硫酸カリウム0.1部及び不均化ロジン酸石鹸1部の連続添加を開始、3時間20分の時点でその添加を終了した。さらに1時間同一温度にて重合を進めた。固形分濃度39.5重量%、平均粒径0.21 μ mであった。

【0062】B1-2

5Lガラス製フラスコに水151部、高級脂肪酸石鹸（炭素数18を主成分とする脂肪酸のナトリウム塩）0.1部、炭酸水素ナトリウム1部を仕込み、窒素気流下80℃に昇温した。80℃になった時点で過硫酸カリウム0.12部を添加した後、BA100部、AMA0.1部より成る単量体混合物の連続添加を開始、3時間20分の時点でその添加を終了したが途中2時間の時点で脂肪酸石鹸1部を加え、2時間30分の時点で過硫酸カリウム0.01部を加えた。単量体混合物添加終了後、さらに1時間同一温度にて重合を進めた。固形分濃度39.8重量%、平均粒径0.17 μ m、ゲル含有率6

0%であった。

【0063】B1-3

5Lガラス製フラスコに水151部、不均化ロジン酸カリウム石鹸1部、炭酸水素ナトリウム1部を仕込み、窒素気流下75℃に昇温した。75℃になった時点で過硫酸カリウム0.135部を添加した後、5分して、BA100部のうち4部を仕込んだ。約数分で発熱が起こり、重合の開始が確認された。最初のBA仕込後20分で、残りのBAの連続添加を開始、3時間20分の時点でその添加を終了したが途中2時間の時点で脂肪酸石鹸1部を加え、2時間30分の時点で過硫酸カリウム0.015部を加えた。単量体混合物添加終了後80℃へ昇温し、さらに1時間同一温度にて重合を進めた。固形分濃度39.0重量%、平均粒径0.32 μ mであった。

【0064】B1-4

B1-1において、以下のように変更した他はB1-1と同様にして行なった。

初期高級脂肪酸石鹸 2 部
BA 100 部
AMA 0.5部

固形分濃度39.6%、平均粒径0.10 μ mであった。

【0065】B1-5

B1-1において、以下のように変更した他はB1-1と同様にして行なった。

BA 100 部
AMA 0 部

固形分濃度39.6%、平均粒径0.20 μ mであった。

【0066】B1-6

B1-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他はB1-1と同様にして行なった。

BA 50 部
ST 50 部

AMA 0.2部

固形分濃度39.2%、平均粒径0.195 μ mであった。以上まとめた結果を表2に示す。

【0067】

【表2】

表2

| アクリル系 ゴム重合体 | 組成・組成比 | | 多官能性 ビニル単量体 AMA (部) | 重量平均粒径 (μ m) | ゲル含有率 (%) |
|----------------|--------|-------|---------------------------|----------------------|--------------|
| | BA | 100 | | | |
| B1-1 | BA | 100 | 0.20 | 0.210 | 90.0 |
| B1-2 | BA | 100 | 0.10 | 0.170 | 60.0 |
| B1-3 | BA | 100 | 0.00 | 0.320 | 1.0 |
| B1-4 | BA | 100 | 0.50 | 0.100 | 97.0 |
| B1-5 | BA | 100 | 0.00 | 0.200 | 1.0 |
| B1-6 | BA/ST | 60/60 | 0.20 | 0.195 | 92.0 |

【0068】2-2、グラフト共重合体B2の製造方法
B2-1

攪拌装置、加熱冷却装置、及び各原料、助剤仕込装置を備えた容量5Lの反応器に、上記アクリル系ゴム状重合体ラテックスB1-1を固形分として100部、炭酸水素ナトリウム1.5部及び脱イオン水372部（ラテックスの水分含む）を仕込み、70℃に昇温した。昇温の途中60℃で水50部に溶解したピロリン酸ナトリウム2.2部、デキストロース0.63部及び硫酸第一鉄0.022部を添加した。70℃に達した時点で、スチレン143部、アクリロニトリル77部、モードデシルメルカプタン0.44部及びクメンハイドロパーオキシド1.1部、不均化ロジン酸カリウム石鹼3.96部、脱イオン水88.2部を3時間30分かけて添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、冷却して、反応を終了した。このグラフト共重合体ラテックスに老化防止剤2.5部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させ、凝固物を水洗乾燥して白色粉末状の樹脂組成物B2-1を得た。

【0069】B2-2

アクリル系ゴム状重合体ラテックスとしてB1-2を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0070】B2-3

アクリル系ゴム状重合体ラテックスとしてB1-3を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0071】B2-4

アクリル系ゴム状重合体ラテックスとしてB1-4を用

いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0072】B2-5

アクリル系ゴム状重合体ラテックスとしてB1-5を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0073】B2-6

アクリル系ゴム状重合体ラテックスとしてB1-6を用いた他は、B2-1と同様にして行なった。

【0074】B2-7

B2-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、B2-1と同様にして行なった。

ST 66 部
AN 154 部
TDM 0.44部

【0075】B2-8

B2-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、B2-1と同様にして行なった。

ST 198 部
AN 22 部
TDM 0.44部

【0076】B2-9

B2-1において、単量体混合物の組成を以下のように変更した他は、B2-1と同様にして行なった。

ST 65 部
AN 35 部
TDM 0.2 部

以上まとめた結果を表3に示す。

【0077】

【表3】

表3

| グラフト 共重合体B | アクリル系 ゴム質重合体 | アクリル系 ゴム質重合体量 (部) | 単量体 組成・組成比 | | 単量体量 (部) |
|---------------|-----------------|-------------------------|---------------|-------|-------------|
| B2-1 | B1-1 | 100 | ST/AN | 65/35 | 220 |
| B2-2 | B1-2 | 100 | ST/AN | 65/35 | 220 |
| B2-3 | B1-3 | 100 | ST/AN | 65/35 | 220 |
| B2-4 | B1-4 | 100 | ST/AN | 65/35 | 220 |
| B2-5 | B1-5 | 100 | ST/AN | 65/35 | 220 |
| B2-6 | B1-6 | 100 | ST/AN | 65/35 | 220 |
| B2-7 | B1-1 | 100 | ST/AN | 30/70 | 220 |
| B2-8 | B1-1 | 100 | ST/AN | 90/10 | 220 |
| B2-9 | B1-1 | 100 | ST/AN | 65/35 | 100 |

【0078】3、硬質共重合体Cの製造方法

C-1

加熱冷却装置、湾曲タービン型攪拌装置、温度計、原料助剤添加装置を備えたステンレス製オートクレーブに、次ぎに示す原料助剤を仕込み、重合系内を窒素ガスで置換した。

AN 45部

ST 10部

テルペン混合物 0.657部

ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.02部

アクリル酸・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体
0.03部

臭化ナトリウム 0.4部

脱イオン水 70部

【0079】攪拌しながら重合槽内温度を106℃に昇温し、少量のスチレンに溶解した1-tert-アゾ-1-シアノシクロヘキサン0.15部を添加し、同温度で重合反応を開始した。重合を開始してから直ちに、スチレン36部を一定の速度で4時間30分の間連続添加をするとともに、同時に重合系の温度を4時間30分かけて128℃に昇温した。重合を開始してから、4時間30分後、スチレンの重合系への連続添加を終了し、続いて重合系の温度を45分間かけて145℃まで昇温した。重合を開始してから5時間15分後、重合系の温度を145℃に維持しながらさらに1時間ストリッピングを行なった。このストリッピングを終えた懸濁系を降温冷却し、汙別、水洗、乾燥して、ビーズ状の共重合体を得た。共重合体のAN%は、39.9%であった。

【0080】C-2

三菱化学(株)製SAN-C(AN%=27%)をそのまま用いた。

【0081】C-3

C-1においてオートクレーブ内に仕込むスチレンを3部、アクリロニトリルを70部、テルペン混合物を0.6部とし、連続添加のスチレンを27部とした他は、C-1と同様にして行なった。共重合体のAN%は、69.9%であった。以上まとめた結果を表4に示す。

【0082】

【表4】

表4

| 硬質共重合体C | アクリロニトリル 含有率(%) | 重量平均分子量 ($\times 10^4$) |
|---------|--------------------|------------------------------|
| C-1 | 39.9 | 8.0 |
| C-2 | 27.0 | 16.0 |
| C-3 | 69.9 | 15.0 |

【0083】実施例1~9

上記グラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cを表5に記載した割合で混合し、バンバリーミキサーで混練、ペレット化した。このペレットを用い射出成形機によって物性測定用及び耐フロン性測定用のテストピースを成形した。結果を表5に示す。

【0084】

【表5】

表5

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| グラフト共重合体A 配合量 (%) | A-1 30.0 | A-2 38.6 | A-3 19.3 | A-4 38.6 | A-1 30.0 |
| グラフト共重合体B 配合量 (%) | B2-1 28.8 | B2-1 28.8 | B2-1 28.8 | B2-1 28.8 | B2-2 28.8 |
| 硬質共重合体C 配合量 (%) | C-1 41.2 | C-1 32.6 | C-1 51.9 | C-2 32.6 | C-1 41.2 |
| アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm) | 30 | 28 | 22 | 25 | 27 |
| メルトフローレイト (g/10min.) | 4.5 | 4.0 | 8.5 | 6.0 | 5.0 |
| 引張り強度 (kg/cm ²) | 470 | 475 | 450 | 480 | 470 |
| VICAT温度 (℃) | 100 | 100 | 99 | 100 | 99 |
| 外観 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐薬品性 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ |

【0085】

【表6】

表5 続き

| | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| グラフト共重合体A 配合量 (%) | A-1 30.0 | A-1 15.0 | A-1 20.0 | A-9 27.0 |
| グラフト共重合体B 配合量 (%) | B2-3 28.8 | B2-1 50.4 | B2-1 18.2 | B2-1 28.8 |
| 硬質共重合体C 配合量 (%) | C-1 41.2 | C-1 34.6 | C-1 60.8 | C-1 44.2 |
| アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm) | 25 | 20 | 20 | 28 |
| メルトフローレイト (g/10min.) | 8.0 | 10.0 | 9.0 | 5.5 |
| 引張り強度 (kg/cm ²) | 450 | 440 | 480 | 460 |
| VICAT温度 (℃) | 98 | 98 | 100 | 99 |
| 外観 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐薬品性 | ◎ | ◎ | ○ | ○ |

【0086】比較例1～14

上記グラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質共重合体Cを表6に記載した割合で混合し、バンバリーミキサーで混練、ペレット化した。このペレットを用い

射出成形機によって物性測定用及び耐フロン性測定用のテストピースを成形した。結果を表6に示す。

【0087】

【表7】

表 6

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| グラフト共重合体 A 配合量 (%) | A-5 78.0 | A-6 15.0 | A-7 30.0 | A-8 30.0 | A-1 30.0 |
| グラフト共重合体 B 配合量 (%) | B2-1 16.6 | B2-1 28.8 | B2-1 28.8 | B2-1 28.8 | B2-4 28.8 |
| 硬質共重合体 C 配合量 (%) | C-1 5.4 | C-1 55.2 | C-1 41.2 | C-1 41.2 | C-1 41.2 |
| アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm) | 50 | 10 | 5 | 13 | 22 |
| メルトフローレイト (g/10min.) | 2.0 | 7.0 | 4.0 | 4.6 | 4.0 |
| 引張り強度 (kg/cm ²) | 470 | 440 | 460 | 430 | 470 |
| VICAT 温度 (℃) | 100 | 97 | 100 | 97 | 100 |
| 外観 | × | × | × | × | × |
| 耐薬品性 | × | ◎ | ○ | ○ | ○ |

【0088】

【表 8】

表 6 続き 1

| | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 | 比較例 10 |
|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| グラフト共重合体 A 配合量 (%) | A-1 30.0 | A-1 30.0 | A-1 30.0 | A-1 30.0 | A-1 30.0 |
| グラフト共重合体 B 配合量 (%) | B2-5 28.8 | B2-6 28.8 | B2-7 28.8 | B2-8 28.8 | B2-9 18.0 |
| 硬質共重合体 C 配合量 (%) | C-1 41.2 | C-1 41.2 | C-1 41.2 | C-1 41.2 | C-1 52.0 |
| アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm) | 26 | 28 | 30 | 25 | 25 |
| メルトフローレイト (g/10min.) | 5.5 | 4.5 | 3.0 | 6.0 | 5.5 |
| 引張り強度 (kg/cm ²) | 460 | 460 | 490 | 450 | 460 |
| VICAT 温度 (℃) | 98 | 98 | 101 | 97 | 98 |
| 外観 | × | ○ | × | ○ | △ |
| 耐薬品性 | ◎ | × | ◎ | × | ○ |

【0089】

【表 9】

表6 続き2

| | 比較例11 | 比較例12 | 比較例13 | 比較例14 |
|--------------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| グラフト共重合体A 配合量(%) | A-1 30.0 | A-1 5.0 | A-1 50.0 | A-1 5.3 |
| グラフト共重合体B 配合量(%) | B2-1 28.8 | B2-1 64.8 | B2-1 0.0 | B2-1 5.1 |
| 硬質共重合体C 配合量(%) | C-3 41.2 | C-1 30.2 | C-1 50.0 | C-1 89.6 |
| アイゾット衝撃強度 (kg-cm/cm) | 26 | 14 | 32 | 5 |
| メルトフローレイト (g/10min.) | 2.5 | 9.5 | 4.0 | 25.0 |
| 引張り強度 (kg/cm ²) | 490 | 450 | 460 | 420 |
| VICAT温度 (℃) | 101 | 97 | 98 | 95 |
| 外観 | × | × | ○ | ○ |
| 耐薬品性 | ◎ | ◎ | × | × |

【0090】

【発明の効果】

(1) 本発明により得られる熱可塑性樹脂組成物は、衝撃強度及び加工性のバランスに優れている。

(2) 本発明により得られる熱可塑性樹脂組成物は、耐薬品性が優れている。

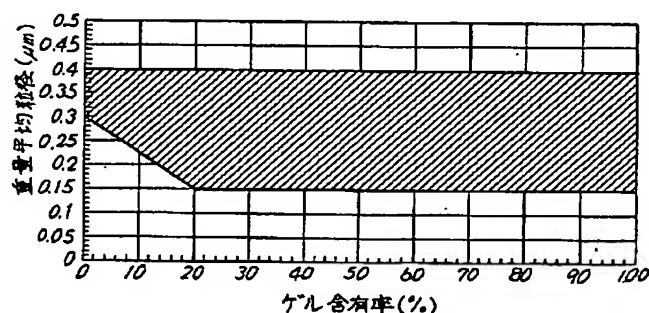
(3) 本発明により得られる熱可塑性樹脂組成物は、外観が優れている。

(4) 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、特に、得られる射出成型物の表面にフローマークと言われる表面外観不良がなく剥離現象が実質的に観察されず、又押出成型物の表面にダイバンドと言われる表面状態が実質的に生ずることがないという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、本発明のアクリル系ゴム質重合体の重量平均粒径とゲル含有率との関係を示すグラフである。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.